

Rec'd PCT/PTO 27 JAN 2005 #2

PCT/JP03/09065

17.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO PC

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 9 5 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 9 5 7 3]

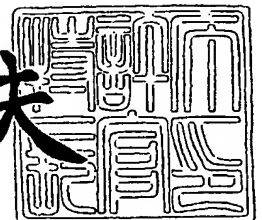
出 願 人 三 井 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001416

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 今井 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 中村 光雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 大辻 淳夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

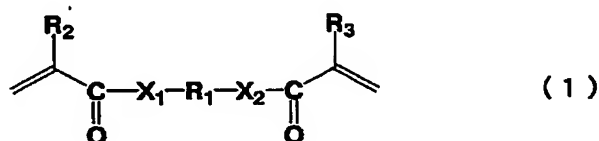
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子封止材料用組成物とその使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) (化 1) で表される化合物を含有してなる発光素子封止材料用組成物。

【化 1】



(式中、R 1 は、基中に硫黄原子を少なくとも 1 個以上有する鎖状アルキレン基を表し、R 2 および R 3 はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、X 1 および X 2 はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す)

【請求項 2】 請求項 1 記載の発光素子封止材料用組成物を重合して得られる発光素子封止材料。

【請求項 3】 請求項 2 記載の発光素子封止材料で発光素子を封止してなる光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光半導体装置（半導体発光装置）における発光素子の封止材料に関する。詳しくは、発光素子からの光の取り出し効率を向上させて高発光輝度が得られる光半導体装置のための、発光素子封止材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

結晶基板の上に成長させた半導体層で p-n 結合を形成して、この接合域を発光層とする LED（発光ダイオード）チップを発光素子として、備えた光半導体装置（半導体発光装置）が各種ディスプレイ装置、表示用機器などに広く利用

されている。

【0003】

この光半導体装置の例としては、例えば、GaN、GaAlN、InGaN および InAlGa_{0.5}N 等の窒化ガリウム系化合物半導体を用いた可視光発光デバイスや高温動作電子デバイスがあり、最近では、青色発光ダイオード、紫外発光ダイオードの分野で開発が進んでいる。

【0004】

LEDチップを発光素子として備える光半導体装置は、リードフレームの発光面側にLEDチップを搭載して、LEDチップとリードフレームとをワイヤボンディングにより電氣的に接続して、さらに、発光素子の保護およびレンズ機能を兼ねた樹脂によって封止されている。

【0005】

窒化ガリウム系化合物半導体を積層して発光層を形成した発光素子の場合には、発光層の光学的な屈折率は約2程度である。また窒化ガリウム系以外の化合物半導体を使用する発光素子の発光層については、屈折率が最も大きいもので約5程度である。

【0006】

一方、LED（発光ダイオード）等の発光素子を封止する際に用いられる樹脂または材料としては、透明性を有することが要求され、従来、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称、ビスフェノールA）系エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物などのエポキシ化合物と、硬化剤として酸無水物化合物を用いて得られるエポキシ樹脂が広く用いられている。このような既知のエポキシ樹脂の屈折率は1.5程度のものであり、つまり、窒化ガリウム系化合物半導体の場合でも、その他の化合物半導体の場合でも、発光層の屈折率は発光素子を封止するエポキシ樹脂の屈折率より大きく、このため、発光層の発光がある臨界角よりも小さい入射角となると、エポキシ樹脂との界面で全反射する。すなわち、例えば、窒化ガリウム系化合物半導体の発光素子においては、発光層の屈折率が約2程度にあるのに対して、エポキシ樹脂の屈折率が1.5程度であるので、屈折率差が大きくなり、界面での全反射率が高くなる。このような全反射が生じ

ると、発光素子の発光層からの光の一部はエポキシ樹脂との境界面から内部側に戻る向きに反射して、エポキシ樹脂を透過する全体の光量が減少して、光の取り出し効率が低下し、その結果、発光素子の発光輝度が減衰する。さらには、窒化ガリウム系以外の化合物半導体を用いる場合は、上述したように、屈折率の差がより大きくなるため、発光輝度の低下はより顕著である。

【0007】

このように、既知のエポキシ樹脂などの封止材料を用いて発光素子を封止すると、発光層と封止樹脂層との間の、屈折率の差が原因なる光の取り出し効率の低下によって、発光素子に求められる高輝度の発光性能を達成することが出来ないという問題点があった。このような現状において、さらに高輝度の発光性能を有する発光素子、光半導体装置、ならびに、それらに用いられる該発光素子の封止材料が要望されている。

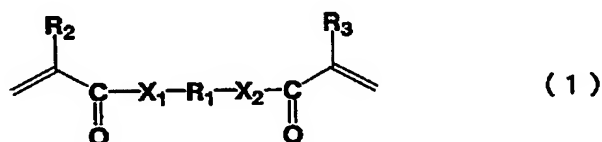
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、一般式(1)(化2)で表される化合物を含有してなる発光素子封止材料用組成物に関する。

【0009】

【化2】



【0010】

(式中、R1は、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する鎖状アルキレン基を表し、R2およびR3はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、X1およびX2はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す)

また、該組成物を重合して得られる発光素子封止材料、さらには、前記封止材料で発光素子を封止してなる光半導体装置に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の発光素子封止材料用化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である。該化合物は、(チオ)アクリル酸または(チオ)メタアクリル酸エステル化合物のエステル残基部分が、硫黄原子を少なくとも1個以上含有してなる鎖状のアルキレン基である二価の(チオ)アクリル酸エステル化合物または(チオ)メタアクリル酸エステル化合物である。

【0012】

かかる化合物はラジカル重合により重合、硬化して透明樹脂を生成し、該樹脂を光半導体装置における発光素子の封止材料として使用される。

式中、R1は基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する鎖状アルキレン基を表す。

かかるR1基として、好ましくは、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する総炭素数1～20の鎖状アルキレン基であり、より好ましくは、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する総炭素数1～16の鎖状アルキレン基である。

【0013】

該R1基として、
例えば、3-チアー1, 5-ペンチレン基、3-チアー1, 5-ジメチルー1, 5-ペンチレン基、
4-チアー1, 7-ヘプチレン基、3-チアー1, 9-ノニレン基、
3, 5-ジチアー1, 6-ヘキシレン基、3, 5-ジチアー1, 7-ヘプチレン基、
3, 6-ジチアー1, 8-オクチレン基、3, 6-ジチアー1, 8-ジメチルー1, 8-オクチレン基、
3, 6, 9-トリチアー1, 11-ドデシレン基などの基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

かかるR1基として、さらに好ましくは、硫黄原子を少なくとも1個以上有する総炭素数1～12の鎖状アルキレン基である。

【0014】

本発明の所望の効果の一つである、高屈折率、耐熱性等を考慮すると、一般式

(1) における、R1基として、3-チア-1, 5-ペンチレン基は、特に好ましい。

R2およびR3はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、好ましくは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子またはメチル基である。

【0015】

一般式(1)における、X1およびX2はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。

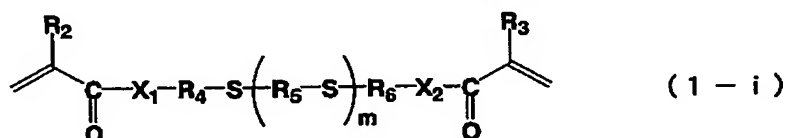
一般式(1)において、R11はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、好ましくは、水素原子またはメチル基である。

【0016】

本発明の一般式(1)で表される発光素子封止材料用化合物として、好ましくは、下記一般式(1-i)(化3)で表される構造である。

【0017】

【化3】



【0018】

(式中、R2、R3、X1およびX2は、前記に同じであり、R4、R5およびR6は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基を表し、mは0～4の整数を表す)

【0019】

上記一般式(1-i)において、R4、R5およびR6は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基を表す。

R4、R5およびR6基として、好ましくは、炭素数1～3のアルキレン基であり、より好ましくは、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基である。

【0020】

一般式(1-i)において、mは0～4の整数を表し、好ましくは、0～3の整数であり、より好ましくは、0～2の整数であり、さらに好ましくは、0または1である。

一般式(1-i)における、mとして、整数0は、特に好ましい。

【0021】

本発明の一般式(1)で表される化合物としては、例えば、

ビス(2-アクリルチオエチル)スルフィド、ビス(3-アクリルチオプロピル)スルフィド、ビス(2-アクリルチオプロピル)スルフィド、1, 8-ビスアクリルチオ-3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ビスアクリルチオ-3, 6, 9-トリチアウンデカン、

ビス(2-アクリルオキシエチル)スルフィド、ビス(3-アクリルオキシプロピル)スルフィド、ビス(2-アクリルオキシプロピル)スルフィド、1, 8-ビスアクリルオキシ-3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ビスアクリルオキシ-3, 6, 9-トリチアウンデカン、

ビス(2-メタアクリルチオエチル)スルフィド、ビス(3-メタアクリルチオプロピル)スルフィド、ビス(2-メタアクリルチオプロピル)スルフィド、1, 8-ビスメタアクリルチオ-3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ビスメタアクリルチオ-3, 6, 9-トリチアウンデカン、

ビス(2-メタアクリルオキシエチル)スルフィド、ビス(3-メタアクリルオキシプロピル)スルフィド、ビス(2-メタアクリルオキシプロピル)スルフィド、1, 8-ビスメタアクリルオキシ-3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ビスメタアクリルオキシ-3, 6, 9-トリチアウンデカン

などの化合物が例示されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

本発明に係る一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物それ自体は、公知化合物であって、例えば、特開昭63-188660号、特公平7-91262号に記載の方法などに従って、好適に製造される。

【0023】

以下、本発明に係る一般式(1)で表される発光素子封止材料用化合物の製造

方法に関して、代表的な方法について概略を説明する。

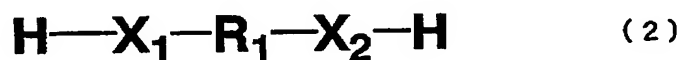
一般式 (1) で表される発光素子封止材料用化合物は、一般式 (2) (化 4) で表されるジヒドロキシ化合物またはジチオール化合物に対して、例えば、

①ハロプロピオン酸類 (例えば、3-クロロプロピオン酸、3-ブロモプロピオン酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、3-ブロモ-2-メチルプロピオン酸など) の酸ハロゲン化物 (例えば、酸塩化物、酸臭化物など) を反応させて、一般式 (3) で表されるハロプロピオン酸 (チオ) エステル化合物とした後、脱ハロゲン化水素 (例えば、脱塩化水素、脱臭化水素など) して、アクリル酸 (チオ) エステル化する方法 (特開平 1 0 - 6 7 7 3 6 号公報などに記載の方法)

②攪拌下、塩基の存在下、一般式 (2) で表される化合物に対して、(メタ) アクリル酸の酸ハロゲン化物を滴下するなどの操作を行ないながら作用させる方法、あるいは、触媒 (酸触媒あるいは塩基触媒) の存在下、一般式 (2) で表される化合物と (メタ) アクリル酸エステル誘導体 [例えば、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステルなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステルなど] とのエステル交換反応を行う方法 [例えば、実験化学講座 (日本化学会編) 1 9, 4 7 1 ~ 4 8 2 頁 (1 9 5 7 年)、J o u r n a l o f O r g a n i c C h e m i s t r y, 4 5 巻, 5 3 6 4 頁 (1 9 8 0 年)、E u r o p e a n P o l y m e r J o u r n a l, 1 9 巻, 3 9 9 頁 (1 9 8 3 年) などに記載の方法] ; などを代表例とする公知の各種 (チオ) エステル化法によって、好適に製造される。

【0 0 2 4】

【化 4】



【0 0 2 5】

(式中、R 1、X 1 および X 2 は前記に同じを表す)

本発明の一般式 (1) で表される発光素子封止材料用化合物は、上記反応終了後、公知の操作、処理方法 (例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去な

ど)により後処理されて、単離される。

【0026】

本発明の発光素子封止材料用化合物は、高純度に精製されていることが好ましく、不純物〔例えば、未反応原料、反応副生成物、残存溶媒、酸性物質、塩基性物質、無機塩化合物、有機塩化合物、金属イオン（ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄など）、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンなどのイオン成分、着色成分、不溶物、異物、不溶性粒子など〕の含有量が少なく、高透明性であることが好ましい。

【0027】

本発明の発光素子封止材料用化合物は、公知の方法（例えば、蒸留、再結晶、クロマトグラフィー、活性炭や各種吸着剤による処理など）等により分離、精製することにより、着色のない高純度の化合物として単離される。

【0028】

また、該化合物の製造工程中で、該化合物を溶解している溶液（有機層）を高純度に精製されたイオン交換水などを用いて洗浄する方法により、該化合物中に含まれる、例えば、残存溶媒、酸性物質、塩基性物質、無機塩化合物、有機塩化合物、金属イオン（ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄など）、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオンなどのイオン成分などの不純物を、種々の既知分析法（例えば、液体またはガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、蛍光X線分析、各種イオン滴定分析など）によって検出可能な限界レベル以下までに、低減させることができる。また、さらに、一般式（1）で表される化合物（液体）を、例えば、クリーンルームなどの施設内でフィルターを用いて濾過する方法により、不溶物、不溶性粒子、塵、粉塵、異物などの不純物を除去することが可能である。

このようにして高純度に精製された一般式（1）で表される化合物は、発光素子封止材料用化合物として好適に使用される。

【0029】

本発明の一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物は、特にその状態に関して限定されるものではないが、室温（25℃）で液体であることが好まし

い。該発光素子封止材料用化合物の室温（25℃）での粘度は、100～1000000cps（mPa・s）であることが好ましく、より好ましくは、100～100000cps（mPa・s）であり、さらに好ましくは、200～100000cps（mPa・s）である。

しかしながら、一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物で固体であるものであっても、液状である他の重合性化合物と併用して、液状化することにより使用することは可能である。

【0030】

本発明の一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物の室温（25℃）での液体屈折率は、1.53以上であることが好ましく、より好ましくは、1.55以上である。

【0031】

本発明の一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物を重合して得られる硬化物の室温（25℃）での屈折率は、1.55以上であることが好ましく、より好ましくは、1.56以上であり、さらに好ましくは、1.57以上である。

【0032】

次に、本発明の発光素子封止材料用組成物について詳述する。

本発明の発光素子封止材料用組成物は、必須の構成成分として、本発明の一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物を含有してなる。この場合、前記化合物は単独で用いてもよく、あるいは、異なる複数の化合物を併用しても差し支えない。

さらに本発明の発光素子封止材料用組成物を重合、硬化させて封止材料を得るために、必須の構成成分として、重合開始剤を含有する。

【0033】

上記組成物中に含まれる一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物の量は、特に制限はないが、通常、組成物中に含有される重合性化合物全体の重量に対して10重量%以上であり、好ましくは、20重量%以上であり、より好ましくは、30重量%以上であり、さらに好ましくは、50重量%以上である。

【0034】

本発明の発光素子封止材料用組成物に使用する重合開始剤としては、特に限定するものではなく、熱または光などによってラジカル重合を開始する、公知の熱重合開始剤または光重合開始剤が使用される。

【0035】

光重合開始剤としては、例えば、

ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メチルベンゾフェノン、4-(1, 3-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデシル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、

4-ベンゾイル-N, N, N-メチルベンゼンメタナミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[(2-(1-オキソ-2-プロペノキシ)エチル)ベンゼンメタナミニウムプロミド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、

2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン

2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ

9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、2-ベンゾイルメチレン-3-メチルナフト(1, 2-d)チアゾリンなどのカルボニル化合物；

【0036】

ベンジル、1, 7, 7-トリメチル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3

ージオン（通称、カンファーキノン）、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、 α -オキソベンゼン酢酸メチルエステルなどのジカルボニル化合物；

アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、

1, 1-ジクロロアセトフェノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン-1-オン、

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、

1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、

3, 6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノプロパノイル)-9-ブチルカルバゾールなどのアセトフェノン系化合物；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-(4-n-プロピルフェニル)ホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド系化合物；

4-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸-n-ブトキシエチルエステル、4-

ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチルエステル、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン (ミヒラーズケトン)、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2, 5'-ビス (4-ジメチルアミノベンザル) シクロペンタノンなどのアミノカルボニル化合物；

【0037】

2, 2, 2-トリクロロ-1-(4'-tert-ブチルフェニル) エタン-1-オン、2, 2-ジクロロ-1-(4-フェノキシフェニル) エタン-1-オン、 α , α , α -トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシフェニル) トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシスチリル) トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-ピペロニル-トリアジン (2, 4-トリクロロメチル-6-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-トリアジン)、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシナフチル) トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-(5-メチルフリール) エチリジン] トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-フリールエチリジン] トリアジンなどのハロゲン化合物；

9-フェニルアクリジン、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2-バイミダゾール、2, 2-アゾビス (2-アミノプロパン) ジヒドロクロリド、2, 2-アゾビス [2-(イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、 η -5-2-4-(シクロペンタジエニル) (1, 2, 3, 4, 5, 6, η)-(メチルエチル)-ベンゼン] 鉄 (II) ヘキサフルオロホスフェート、ビス (5-シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピル-1-イル) フェニル] チタニウムなどの公知の化合物を例示することができる。これらは単独で使用することも、あるいは、2種以上を併用してもよい。

【0038】

該光重合開始剤の使用量は、発光素子封止材料用組成物中に含有される重合性化合物 100重量部に対して、0.001~5重量部であり、好ましくは、0.002~3重量部であり、より好ましくは、0.005~2重量部であり、さ

らに好ましくは、0.01～1重量部である。

さらに、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0039】

熱重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート等の過酸化物ならびにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物などを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

該熱重合開始剤の使用量は、重合性化合物100重量部に対して、0.001～5重量部であり、好ましくは、0.002～3重量部であり、より好ましくは、0.005～2重量部であり、さらに好ましくは、0.01～1重量部である。

【0041】

本発明の発光素子封止材料用組成物を重合、硬化する場合には、上述した光重合開始剤、熱重合開始剤をそれぞれ単独で使用してもよく、または、複数を併用しても差し支えない。勿論、光と熱を併用して重合、硬化することも可能である。

【0042】

本発明の一般式(1)で表される発光素子封止材料用化合物を含有してなる発光素子封止材料用組成物は、使用時の取り扱い性、作業性などを考慮すると、室温(25℃)で液体であることが好ましい。

【0043】

該発光素子封止材料用組成物の室温(25℃)での粘度は、100～1000000cps(mPa・s)であることが好ましく、より好ましくは、100～100000cps(mPa・s)であり、さらに好ましくは、1000～100000cps(mPa・s)である。

【0044】

また、該発光素子封止材料用組成物の室温（25℃）での液体屈折率は、1.55以上であることが好ましく、より好ましくは、1.56以上である。

【0045】

さらに本発明の発光素子封止材料組成物は、所望の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物を含有する以外に、公知の他の重合性を有する化合物（光または熱重合性モノマーまたはオリゴマー等）を含有していても差し支えない。

【0046】

かかる公知の重合性を有する化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、N-n-ブチル-O-（メタ）アクリロイルオキシエチルカーバメート、アクリロイルモルホリン、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、トリプロモベンジル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等の一官能（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリス（メトキシ）シラン等のケイ素含有（メタ）アクリレート類；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

ビスフェノールF、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS等のビスフェノール誘導体のアルキレンオキシド付加物ジ（メタ）アクリレート類；

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；

エチレングリコールジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレート、フェノールグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート、レゾルシンジグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレート、4，4'－ビスヒドロキシフェニルスルフィドジグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、トリス（2，3－エポキシプロピル）イソシアヌレート等のエポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応物であるエポキシアクリレート類；

ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタム等の一官能のビニル化合物類；

エチレングリコールジアリルカーボネート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基含有化合物など公知の重合性モノマー、

あるいは、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートなどの公知の各種重合性オリゴマー等が例示される。

【0047】

これらの使用量は、本発明の効果を達成するために、一般式（1）で表される発光素子封止材料用化合物100重量部に対して、通常、300重量部以下であり、好ましくは、200重量部以下であり、より好ましくは、100重量部以下

である。

【 0 0 4 8 】

本発明の発光素子封止材料用組成物を製造する方法としては、例えば、一般式 (1) で表される発光素子封止材料用化合物をに対して、所望により上記の公知の各種重合性化合物を併用して、上記重合開始剤を添加した後、混合・溶解させることにより得られる。

【 0 0 4 9 】 .

該組成物を重合・硬化前に濾過して、不溶物、異物、不溶性粒子などの不純物を除去することが好ましい。さらに、該組成物を減圧下で十分に脱気して重合・硬化に使用することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明の発光素子封止材料用組成物には、本発明の効果を損なわない程度で所望に応じて、酸化防止剤、光線（紫外線、可視光線、赤外線）吸収剤、充填剤（例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等の無機充填剤または有機充填剤など）、顔料、染料、カップリング剤、離型剤などの公知の各種添加剤を添加することも可能である。

【 0 0 5 1 】

本発明の発光素子封止材料は、上記の方法によって調製した発光素子封止材料用組成物を重合して得られる硬化物（樹脂）であって、本発明の光半導体装置の発光素子を封止するための材料である。

【 0 0 5 2 】

本発明の発光素子封止材料（硬化物）の室温（25℃）での屈折率は、1.56以上であることが好ましく、より好ましくは、1.57以上であり、さらに好ましくは、1.58以上である。

【 0 0 5 3 】

本発明の発光素子封止材料用組成物を用いて発光素子を封止する方法、および、本発明の光半導体装置の構成要素、構造、その製造方法およびその利用、応用については、特に限定するものではなく、公知の方法と同様に、好適に実施されるものであり、例えば、特開平2000-49387号公報、特開平11-74

424号公報、特開平11-35804号公報などに詳しい。

【0054】

本発明の発光素子封止材料用組成物を重合、硬化して、発光素子を封止する方法として、公知の各種方法により好適に実施されるが、代表的には、熱または光によって開始されるラジカル重合反応を用いた注型等のモールド成形法、トランスファー成形法などが挙げられる。

【0055】

ラジカル重合反応としては、前述したように、熱による重合反応（熱重合）、紫外線などの光による重合反応（光重合）、ガンマ線による重合反応等を利用する方法、あるいは、これらの複数を組み合わせた方法などが例示される。

【0056】

これらの方法の中で、紫外線などによる光重合は、数秒～数分で重合、硬化が可能であり、製造時の作業効率性を高める点を考慮すると、好ましい方法である。

【0057】

熱重合を行う場合、重合温度は重合開始剤の種類など重合条件によって影響されるので、限定されるものではないが、通常、25～200℃、好ましくは、50～170℃である。

【0058】

本発明の発光素子封止材料は、他の公知の発光素子封止材料（例えば、エポキシ樹脂系封止材料、シリコン樹脂系封止材料など）と、併用して使用することも可能である。すなわち、例えば、屈折率が2以上の発光素子を、本発明の高屈折率の発光素子封止材料で封止して封止樹脂層を形成した後、さらにその外側を比較的屈折率が低い公知の前記封止材料で封止して封止樹脂層を設ける等の方法が挙げられる。

【0059】

【実施例】

以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0060】

実施例 1

[本発明の式(1-1)(化5)で表される発光素子封止用化合物の製造]

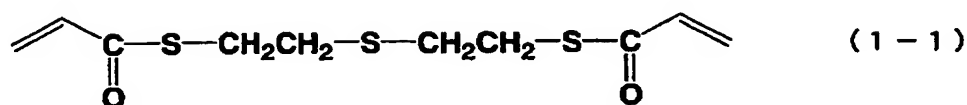
ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド 231.0 g (1.50モル)とトルエン1000 gの混合溶液を110℃に加熱して、3-クロロプロピオン酸クロリド 476 g (3.70モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、副生する塩化水素を窒素気流下に反応系外へ除去しながら、110℃で、さらに7時間攪拌して反応させた後、高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLCと略す)で原料が残存していないことを確認した上で、反応溶液を室温まで冷却した。反応混合物を5%炭酸水素ナトリウム水溶液5000 g(炭酸水素ナトリウムとして3.00モルに相当)に排出した後、さらにトルエン1000 gを追加して、反応生成物を抽出し、排水層にナトリウムイオン、塩素イオン分が検出されなくなるまでイオン交換水を用いて有機層を水洗した上で、分液して有機層を取り出した。トルエンを減圧下、30℃で留去、濃縮して、無色透明液状のビス[2-(3-クロロプロピオニルチオ)エチル]スルフィドの粗生成物 506.0 gを得た。収率=93%、純度=93%(HPLC面積法による分析)であった。

得られたビス[2-(3-クロロプロピオニルチオ)エチル]スルフィド 506.0 g(純度換算して目的物として、1.40モル)をアセトン2000 gに溶解させて得られた溶液に対して、5℃でトリエチルアミン 324.0 g(3.20モル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、5℃で、さらに2時間攪拌して反応させた後、HPLCで原料が残存していないことを確認した上で、室温(25℃)に戻して、反応混合物に対して、ヘキサン 7000 gおよび純水 7000 gを加えて、25℃で攪拌、抽出した。有機層であるヘキサン溶液に、室温で10%塩酸を加えた後、塩素イオン分が検出されなくなるまで水洗、分液を繰り返して、トリエチルアミン塩酸塩を除いた。さらに水層が中性になるまで有機層の水洗を繰り返した後、分液して有機層を取り出した。重合禁止剤の4-メトキシフェノール 450 mgを添加した後、ヘキサンを減圧下、35℃で留去、濃縮して、無色透明液体状のビス(2-アクリロイルチオエチル)スルフィド

335.0 gを得た。収率＝84% [ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドから]、純度 \geq 99% (3 HPLC面積法による分析)であった。

【0061】

【化5】



【0062】

得られた無色透明液体状の化合物をさらにテフロン（登録商標）製フィルターを用いて加圧濾過して、不溶物、不溶解性粒子、粉塵などの不純物を除去した。異物、不溶解性粒子などの不純物のない、透明性の高い無色液体として、式(1-1)で表される発光素子封止材料用化合物が得られた。該化合物の室温(25℃)での液体屈折率 n_d は1.610であった。

【0063】

実施例2

(本発明の発光素子封止材料用組成物の調製)

実施例1で製造した本発明の発光素子封止材料用化合物 50 gと、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.10 g (重合性化合物の総重量に対して0.2重量%)を100 mlの褐色ガラス製ナスフラスコ中で混合、攪拌して溶解させた。得られた無色透明高粘度液体を、テフロン（登録商標）製フィルターを使用して加圧濾過した。さらに褐色ガラス製の容器に入れて、室温で減圧下に室温でゆっくりと攪拌して発泡が認められなくなるまで十分脱気させて、本発明の発光素子封止材料用組成物 50 gを得た。

【0064】

実施例3

(本発明の発光素子封止材料用組成物の調製)

実施例1で製造した本発明の発光素子封止材料用化合物 50 g、および重合

開始剤として *tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（通称、パーブチルO） 100mg（重合性化合物の総重量に対して0.2重量%）を 100ml の褐色ガラス製ナスフラスコ中で混合、攪拌して溶解させた。得られた無色透明高粘度液体を、テフロン（登録商標）製フィルターを使用して加圧濾過した。さらに褐色ガラス製の容器に入れて、室温で減圧下に室温でゆっくりと攪拌して発泡が認められなくなるまで十分脱気させて、本発明の発光素子封止材料用組成物 50g を得た。

【0065】

実施例 4（本発明の発光素子封止材料用組成物の調製）

実施例 2 において、重合性化合物として実施例 1 で製造した本発明の発光素子封止材料用化合物（1-1） 50g を使用する代わりに、同化合物（1-1） 25g およびビスフェノール A ジグリシジルエーテルジメタアクリレート（通称、Bis-GMA） 25g を用いる以外は、実施例 2 に記載の方法と同様にし、本発明の発光素子封止材料用組成物を得た。

【0066】

実施例 5

（本発明の発光素子封止材料用組成物による発光素子の封止）

実施例 2 で調製した発光素子封止材料用組成物を用いて発光素子を封止して、下記図 1 に示したような構造を有する発光ダイオード（LED）を有する光半導体装置を作成した。すなわち、よく洗浄したガラス製パスツールピペットを使用して、実施例 1 で調製した封止材料用組成物を空気との界面がドーム上になるように発光素子部分に垂らした。この部分に対してメタルハライドランプ（120W/cm）を用いて紫外線を 2 分間照射して、重合、硬化させた後、イナータオープン中でさらに 80℃で 1 時間熱処理して封止樹脂層を形成させた。硬化物（樹脂層）の光透過性は良好であり、25℃での屈折率（*n_d*）は 1.635 であった。

図 1 は、本発明の光半導体装置の断面図を示す。図 1 において、1-1 に示す部分が本発明の封止材料を用いて形成された封止樹脂層である。

【0067】

実施例 6

(本発明の発光素子封止材料用組成物による発光素子の封止)

実施例 5 において、実施例 2 で調製した発光素子封止材料用組成物を用いる代わりに、実施例 4 で調製した発光素子封止材料用組成物を用いる以外は、実施例 5 と同じ方法で行なった。硬化物（樹脂層）の光透過性は良好であり、硬化物（樹脂層）の 25℃での屈折率（ n_d ）は 1.598 であった。

【0068】

実施例 7

(本発明の発光素子封止材料用組成物による発光素子の封止)

実施例 5 と同様な方法により、下記図 2 に示したような構造を有する発光ダイオード（LED）を有する光半導体装置を作成した。すなわち、実施例 2 で調製した封止材料用組成物を用いて封止樹脂層 1 を形成した後、さらにその外側に公知のビスフェノール A 系エポキシ樹脂を用いて封止樹脂層 2 を形成した。

図 2 は、本発明の光半導体装置の断面図を示す。図 2 において、2-1 に示す部分が本発明の封止材料を用いて形成された封止樹脂層である。

【0069】

実施例 8

(本発明の発光素子封止材料用組成物による発光素子の封止)

実施例 5 において実施例 2 で調製した発光素子封止材料用組成物を用いる代わりに、実施例 3 で調製した発光素子封止材料用組成物を用いて、熱重合によって、発光素子を封止して、下記図 1 に示したような構造を有する発光ダイオード（LED）を有する光半導体装置を作成した。すなわち、よく洗浄したガラス製パスツールピペットを使用して、実施例 3 で調製した封止材料用組成物を空気との界面がドーム上になるように発光素子部分に垂らした。この半導体装置を、窒素気流下にあるイナートオープン中に置いて加熱し、発光素子部分に垂らした組成物を重合、硬化させた。すなわち、最初、70℃に温度を上昇させて3時間加熱した後、引き続き、80℃で2時間、90℃で1時間加熱して、封止樹脂層を形成させた。硬化物（樹脂層）の光透過性は良好であり、硬化物（樹脂層）の 25℃での屈折率（ n_d ）は 1.635 であった。

【 0 0 7 0 】

比較例

本発明の発光素子封止材料用組成物を使用する代りに、公知のビスフェノール A 系エポキシ樹脂系封止材料を用いて、公知の重合条件に従って発光ダイオードを封止して、光半導体装置を作成した。

実施例 5 および実施例 7 で作製された本発明の光半導体装置からの光の取り出し効率は、従来の公知のエポキシ樹脂系封止材料を用いた場合より良好であった。

また、本発明の発光素子封止材料は、透明性、耐熱性が良好で、曲げ強度などの機械的強度も実用上、十分であり、光による透過率の劣化の少ない材料であり、有用である。

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

本発明の発光素子封止材料用組成物を重合して得られる封止材料で発光素子を封止してなる光半導体装置は、発光素子からの光の取り出し効率に優れており、高い発光輝度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 4 で作製した光半導体装置の主要部分断面図である。

【図 2】 本発明の実施例 5 で作製した光半導体装置の主要部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 封止樹脂層（本発明の封止材料を用いて形成）
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4 マウント部（搭載部材）
- 5 外皮封止樹脂層（エポキシ系封止材料を用いて形成）
- 6 導電性ペースト
- 7 発光素子

7 a 化合物半導体基板

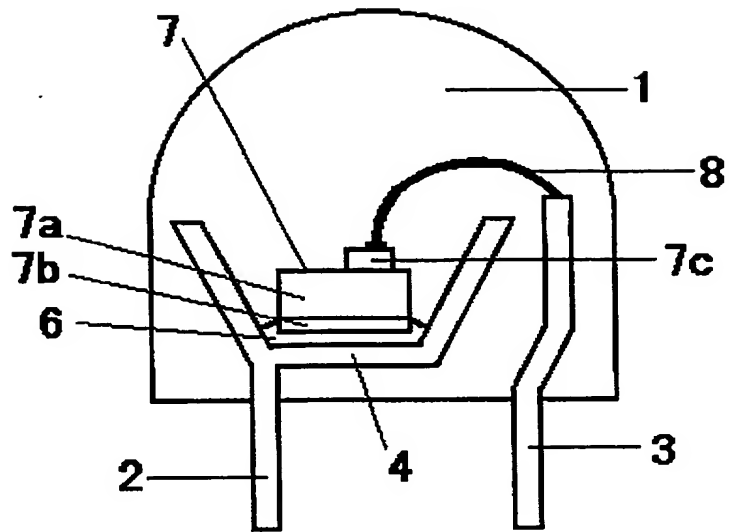
7 b n型電極

7 c p型電極

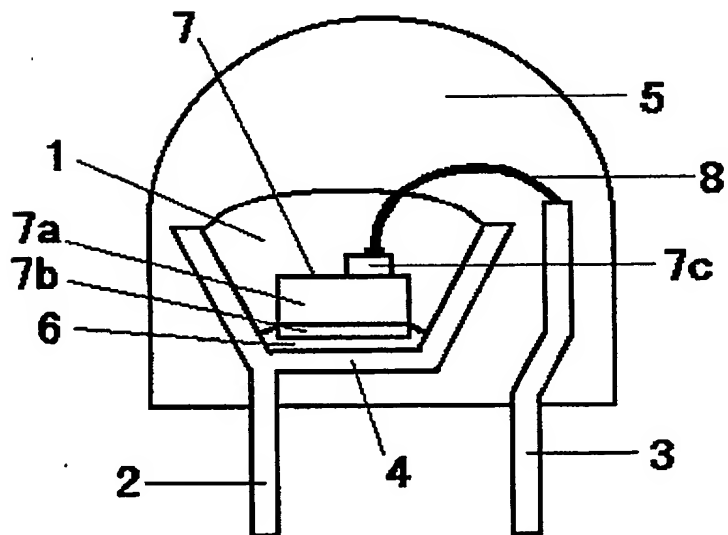
8 ワイヤ

【書類名】 図面

【図 1】



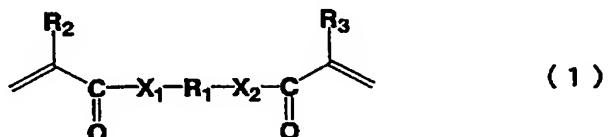
【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 一般式（１）で表される化合物を含有してなる発光素子封止材料用組成物および該組成物を重合して得られる発光素子封止材料。



（式中、R 1 は、基中に硫黄原子を少なくとも１個以上有する鎖状アルキレン基を表し、R 2 およびR 3 はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、X 1 およびX 2 はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す）

【効果】 本発明の発光素子封止材料用組成物を重合して得られる封止材料で発光素子を封止してなる光半導体装置は、発光素子からの光の取り出し効率に優れており、高い発光輝度が得られる。

【選択図】 なし

特願 2002-219573

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社